BEITRAG

ZUR

KENNTNISS DES NARCEÏNS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM 31. MAI 1893

VON

GEORGE BELL FRANKFORTER

AUS AMERIKA.

OPPONENTEN:

Herr Cand. chem. S. Wischewiansky.

„ Cand. chem. Philipp Dreesbach.

„ Dr. Chas. B. Gibson.

BERLIN.

B. BERKOWITZ' BUCHDRUCKEREI, S., DRESDENERSTR. 84.

Seinen teueren Freunden

zum Andenken

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0068

Einleitung.

Die Geschichte der Alkaloide beginnt mit der Geschichte der organischen Chemie. Schon im Jahre 1803 wurde aus dem Opium eine Verbindung dargestellt, welcher man den Namen Opiumsalz beilegte. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass diese Substanz nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Morphium und Narcotin war. Im Jahre 1817 gelang es Robiquet, Narcotin von Morphium zu trennen; in schneller Aufeinanderfolge wurde Strychnin, Brucin, Piperin, Cinchonin und andere aufgefunden, und im Jahre 1835 war die Mehrzahl der wichtigeren Alkaloide bereits entdeckt. Die complicirte Zusammensetzung dieser Stoffe liess die Chemiker, zumal sich wichtigere Aufgaben denselben darboten, von einer näheren Untersuchung der Alkaloide zunächst Abstand nehmen, und ihre Constitution blieb fast bis zum letzten Jahrzehnt in völliges Dunkel gehüllt.

Die Entdeckung des Pyridins im Steinkohlentheer durch Williams, der bald die Auffindung des Chinolins durch Runge folgte, sowie die künstliche Herstellung einer Anzahl organischer Basen durch Hofmann und

Würtz legte den Grund zu einem exacterem Studium der Structur der Alkaloide und eröffnete den Chemikern ein neues Feld zur Bebauung, als dessen schönste Frucht die Synthese des Coniins durch Ladenburg betrachtet werden kann.

Von allen Alkaloiden sind die im Opium enthaltenen, wie schon erwähnt, am häufigsten untersucht worden, da das Opium selbst als wichtiges Medicament seit langer Zeit angewendet wird. Auch das Narceïn, welches den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bildet, findet sich in der Quelle des Opiums im Safte von *Papaver somniferum* und wurde im Jahre 1832 von Pelletier[1]) darin aufgefunden. Es kommt nur in geringer Menge, etwa zu zwei zehntel Procent darin vor. Die Trennung von den anderen Alkaloiden wird nach einem von Robertson angegebenen, von Gregory verbesserten Verfahren in folgender Weise bewerkstelligt: das Opium wird mit Wasser bei 60—70° ausgezogen und die Flüssigkeit mit Chlorcalcium versetzt, wobei sich meconsaures Calcium und färbende Stoffe abscheiden. Aus dem eingedampften Filtrat krystallisiren Morphium und Codein in Form ihrer Chlorhydrate aus. Die Mutterlauge wird nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag besteht hauptsächlich aus Narcotin und Papaverin, während im Filtrat das Narceïn sich vorfindet. Durch Versetzen mit Bleiacetat erhält man eine Lösung, welche, nachdem der Bleiüberschuss mit Schwefelsäure entfernt ist, mit Ammoniak neutralisirt und dann soweit eingedampft wird, bis sich Krystalle von Narceïn abscheiden. — Bei längerem Stehen krystallisirt fast die

[1]) Ann. 2, 274.

ganze Menge des Alkaloides aus, welches alsdann durch Lösen in heissem Wasser unter Anwendung von Tierkohle und nochmaliger Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Das so gewonnene Produkt ist noch keineswegs chemisch rein und verschiedene Methoden sind zur weiteren Verarbeitung in Vorschlag gebracht worden. — Beckett u. Wright[1]) fanden es ausserordentlich schwierig, die Verbindung chlorfrei zu erhalten und beobachteten, dass durch Verwandlung der Base in das Sulfat und Zersetzung des letzteren mit Soda das Chlor bis auf Spuren entfernt werden kann. Claus u. Ritzefeld[2]) fanden, dass, wenn das unreine Narceïn in Schwefelsäurelösung mit Permanganat behandelt wird, bei Einhaltung gewisser Bedingungen die Verunreinigungen zerstört werden, während die reine Base zurückbleibt.

Narceïn krystallisirt nach Hesse[3]) aus Wasser in langen, feinen, weissen prismatischen Nadeln. Es ist bei 13° in 1285 Teilen Wasser und 945 Teilen Alkohol von 80% löslich, leicht in heissem Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether und Chloroform. Von verdünnten Alkalien wird es leicht aufgenommen. Die Angaben über den Schmelzpunkt weichen sehr von einander ab. Während Hesse[4]) denselben bei 145° beobachtete, fanden Claus u. Meixner[5]) denselben bei 162°, Roser[6]) bei 165°, Merck[7]) bei 171°. Krystallisirtes Narceïn wird auf

[1]) Soc. 28, S. 699.
[2]) Ber. 18, 1571.
[3]) Ann. 129, 250.
[4]) „ 129, 250.
[5]) J. pr. 37, 1.
[6]) Ann. 247, 167.
[7]) Chem. Ztng. 1889, 525.

Zusatz von wässeriger Jodlösung blau, wahrscheinlich durch Bildung eines Perjodides. — Durch Auflösen von Narceïn in Chlorwasser und Zusatz von Ammoniak tritt Rotfärbung ein. —.

Pelletier,[1]) der Entdecker des Narceïns, stellte für dasselbe die Formel

$$C_{16}\,H_{24}\,NO_8$$

au., während Couerbe[2]) aus seiner Analyse die Zusammensetzung

$$C_{14}\,H_{20}\,NO_6$$

folgerte. Anderson[3]) ermittelte die Formel

$$C_{23}\,H_{29}\,NO_9,$$

welche seitdem allgemein angenommen worden ist, wie die nachstehende Tabelle der Analysen ersehen lässt.

Theorie $C_{23}H_{29}NO_9$	Pelletier	Couerbe	Anderson	Hesse	Claus u. Meixner	Beckett u. Wright
C_{23}=59,63	54,02	56,42	59,64. 59,03	59,29	59,42	59,40
H_{29}=6,28	6,52	6,66	6,38. 6,45	6,49	6,42	6,52
N=3,02	4,33	4,76	3,1. 3,3			

Nach Anderson[4]) und Hesse[5]) enthält die aus Wasser krystallisirte Base zwei Moloküle Krystallwasser.

Das Narceïn bildet mit starken Säuren Salze, die aber durch Auflösen in Wasser unter Bildung basischer Verbindungen dissociirt werden. Nichtsdestoweniger hält die Base, wenn sie aus ihrem Chlorhydrat durch

[1]) Ann. 5, 163.
[2]) „ 17, 171.
[3]) „ 86, 182.
[4]) „ 86, 182.
[5]) „ 129, 250.

Soda abgeschieden wird, geringe Mengen von Salzsäure mit grosser Energie zurück.

Auch mit den Halogenalkylen vereinigt sich das Narceïn. Beckett und Wright[1]) beschreiben ein Jodaethylat, welches bei der Digestion mit Silberoxyd eine Ammoninumbase lieferte, die beim Erhitzen mit Alkali wieder Narceïn ergab. Claus und Ritzefeld[2]) haben sich eingehend mit dem Studium der Halogenadditionsprodukte beschäftigt, können aber die letzterwähnte Beobachtung von Beckett und Wright nicht bestätigen. Sie fanden nämlich, dass jene Verbindungen, denen die allgemeine Formel

$$C_{23}\,H_{29}\,NO_9\,RJ$$

zukommt, unter dem Einfluss von Alkalien in Alkylnarceïne übergehen und glauben demnach, dass B. und W. nur jodwasserstoffsaures Narceïn, aber kein Jodaethylat in Händen hatten.

Oxydationsversuche sind mit dem Narceïn zuerst von B. und W.[3]) angestellt worden; mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielten sie Methylamin und etwa 10% Hemipinsäure. In ähnlicher Weise wirkt Eisenchlorid und Braunstein- und Schwefelsäure. Claus und Meixner[4]) konnten die Bildung von Hemipinsäure bei Anwendung von Eisenchlorid nicht bestätigen; die übrigen Versuche von B. und W. haben sie nicht wiederholt. Von grossem Interesse sind die Angaben der letztgenannten Forscher in Bezug auf das Verhalten des Narceïns bei der Oxydation mit Permanganat in Gegen-

[1]) Soc. 28, 699.
[2]) Ber. 18, 1571.
[3]) Soc. 29, 467.
[4]) J. pr. Ch. 37, 1.

wart von Schwefelsäure. Sie erhielten dabei die dreibasische „Narceïnsäure“

$$C_{15}\,H_{15}\,NO_8,$$

welche beim Erhitzen sich nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_{15}\,H_{15}\,NO_8 = CO_2 + NH\,(CH_3)_2 + C_{12}\,H_8\,O_6.$$

Der Körper von der Formel $C_{12}\,H_8\,O_6$ wurde als eine Dioxynaphtalindicarbonsäure erkannt, welche durch Reduction mit Jodwasserstoff in eine Naphtalindicarbonsäure übergeht. Aus letzterer wurde Naphtalin gewonnen.

Die vorliegenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Herrn Privatdocent Dr. Martin Freund unternommen habe, wurden in der Absicht angestellt, durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf das Narceïn zu weiteren Derivaten zu gelangen, welche einen Schluss auf die Constitution des Alkaloides hätten zulassen können. — Aber dieser ursprüngliche Plan wurde bald aufgegeben, weil einerseits die angestellten Versuche zu wenig bemerkenswerten Resultaten führten und andererseits eine Beobachtung gemacht worden war, deren weitere Verfolgung sich erforderlich erwies.

Es zeigte sich nämlich, dass aus dem Narceïn bei Einwirkung starker Alkalien sich wohlcharakterisirte Salze gewinnen lassen. Dieselben leiten sich jedoch nicht von der von Anderson[1]) aufgestellten, von Hesse, von B. und W.[2]), von Claus und Meixner[3]) bestätigten Formel

$$C_{23}\,H_{29}\,NO_9,$$

[1]) Ann. 86, 182.
[2]) Soc. 28 ,699.
[3]) J. pr. Ch. 37, 1.

sondern von einer um 1 Mol. Wasser ärmeren Verbindung her, so dass dem Natriumsalz z. B. die Formel

$$C_{23}\,H_{26}\,NO_8\,Na$$

zukommt.

Auf die Richtigkeit der Anderson'schen Formel vertrauend, neigte ich Anfangs der Ansicht zu, dass unter Wasserabspaltung aus dem Narceïn ein neuer Körper — das „Aponarceïn" — entstanden sei. Diese Auffassung schien bestätigt zu werden durch die Thatsache, dass bei der Zersetzung der Alkaliverbindungen mit alkoholischer Salzsäure ein Chlorhydrat

$$C_{23}\,H_{27}\,NO_8\,.\,HCl$$

gewonnen werden konnte.

Auch die Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindung führte zu Körpern, welche sich von einer solchen Base herleiten liessen. Dagegen wollte es nicht gelingen, der freien Base selbst habhaft zu werden. Beim Neutralisiren des Natriumsalzes, sei es in wässriger, sei es in alkoholischer Lösung mit Säuren, wurde Narceïn gewonnen.

Die leichte Bildung von Alkaliverbindungen aus dem Narceïn führte zu einer Prüfung, ob die Reaction auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe zurückgeführt werden könne. In der That zeigte es sich, dass beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung jener Alkaliderivate mit Salzsäure Esterbildung eintritt, und das Chlorhydrat einer neuen Base

$$C_{23}\,H_{26}\,(CH_3)\,NO_8\,.\,HCl$$

gebildet wird.

Bald ergab es sich, dass das Narceïn für sich mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt eben denselben

Körper liefert. Es musste also bei Zugrundelegung der Anderson'schen Formel auch hier die Abspaltung von einem Mol. Wasser angenommen werden.

Die erwähnten Reactionen sind jedoch auf einfachere Weise zu erklären. Eine grosse Anzahl von Analysen, welche ich nunmehr mit dem Narceïn anstellte, führte nämlich unzweifelhaft zu dem Ergebniss, dass letzterem nicht die Formel

$$C_{23}\,H_{29}\,NO_9 + 2\,H_2O,$$

sondern die Zusammensetzung

$$C_{23}\,H_{27}\,NO_8 + 3\,H_2O$$

zukommt. Das Ergebniss der mit der freien Base ausgeführten Analysen wurde durch die Untersuchung ihrer Salze vollaut bestätigt. Dieses überraschende Resultat musste die Aufmerksamkeit auf eine Verbindung hinleiten, welche Roser[1]) vor einigen Jahren von dem Jodmethylat des Narcotins ausgehend, hergestellt hat. Durch Erhitzen desselben mit Alkali zerfällt dieses, indem eine Umlagerung vor sich geht, in folgender Weise:

$$C_{22}\,H_{23}\,NO_7\,.\,CH_3\,J + KOH = KJ + C_{23}\,H_{27}\,NO_8.$$

Die neu enstandene Verbindung krystallisirt mit 3 Mol. Wasser und zeigte sich in allen äusseren Eigenschaften dem Narceïn so ähnlich, dass Roser Anfangs glaubte, beide Körper für identisch halten zu müssen[2]). Doch kam er von dieser Ansicht zurück, als sein Product sich physiologisch unwirksam erwies und der getrocknete Körper ihm Werte ergab, die der Zusammensetzung

$$C_{23}\,H_{27}\,NO_8$$

entsprachen, während das Narceïn in den meisten Hand-

[1]) Ann. 247, 167.

[2]) Deutsches Reichspatent 44, 890, Klasse 12.

büchern als stark wirksame Substanz aufgeführt wird und Roser die Formel

$$C_{23}\,H_{29}\,NO_9$$

für dasselbe hinlänglich bewiesen erachtete. Er bezeichnete daher sein Product mit dem Namen: „Pseudonarceïn“[1]).

Neue physiologische Untersuchungen des Narceïns haben aber ergeben, dass dasselbe in reinem Zustande durchaus nicht toxisch wirkt. Als ich nun weiter den Beweis erbracht hatte, dass auch die alte Formel des Narceïns in

$$C_{23}\,H_{27}\,NO_8 + 3\,H_2\,O$$

abzuändern ist, schien eine nochmalige Vergleichung von Narceïn und Pseudonarceïn geboten[2]).

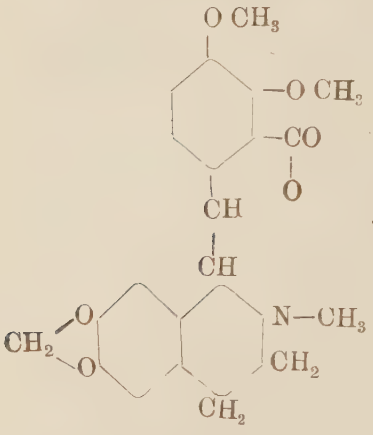
Dieselbe hat sich auf eine grosse Anzahl von Derivaten beider Körper erstreckt, und wenn auch die Vergleichung insofern nur eine qualitative war, als die aus dem Pseudonarceïn hergestellten Verbindungen nicht analysirt worden sind, so ist dennoch an der Identität beider Substanzen jeder Zweifel ausgeschlossen.

Roser hat es unterlassen, für sein Ψ Narceïn eine Constitutionsformel aufzustellen. Aber seine Forschungen über das Narcotin, welche durch die gleichzeitigen Untersuchungen von M. Freund[3]) über das Hydrastin ergänzt und bestätigt werden, führen ohne Schwierigkeit zu einem Schlusse inbetreff der Structur, zumal, wenn man die eingehenden Versuche berücksichtigt, welche Freund und Thauss[4]) mit dem „Methylhydrasteïn“ angestellt haben.

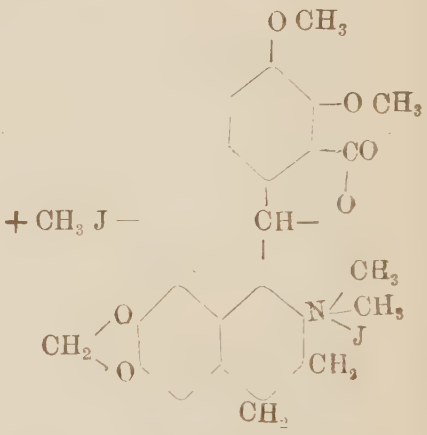
---

[1]) Ann. 247, 167.
[2]) Siehe auch: Merck, Chem. Ztg. 1889, 525.
[3]) Ann. 271, 311.
[4]) Ebendaselbst.

Das Methylhydrasteïn entsteht aus dem Hydrastin in ähnlicher Weise wie das l' Narceïn aus dem Narcotin.

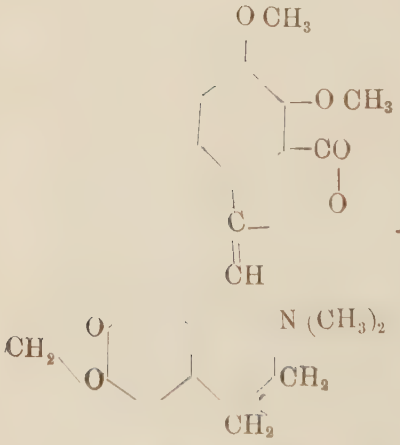


Hydrastin

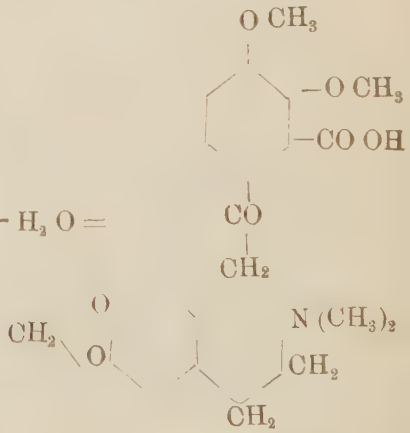


Hydrastinmethyljodid.

$$+ KOH = KJ + H_2O$$



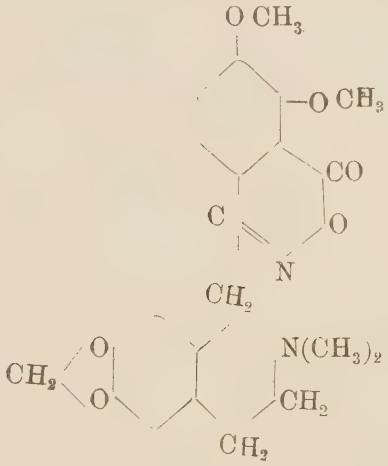
Methylhydrastin.



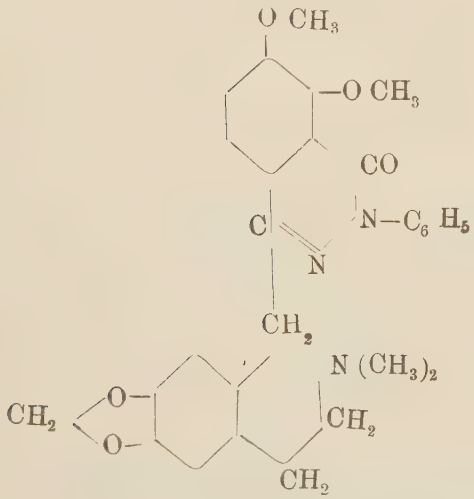
Methylhydrasteïn.

Diese Formel für das Methylhydrasteïn, insbesondere die Auffassung desselben als subst. Phenyl-benzyl-Keton

ist von Freund u. Thauss durch Herstellung des Oxims resp. Phenyl-hydrazons erwiesen worden.



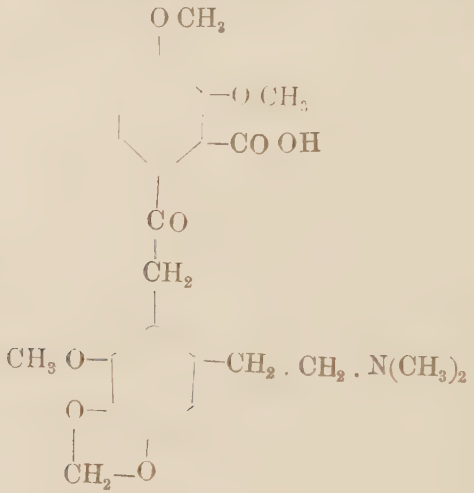
Anhydro-oxim.

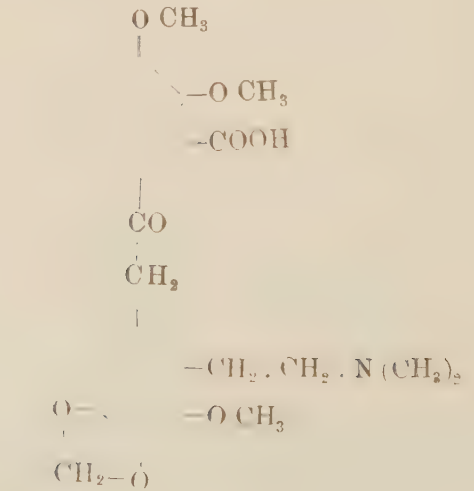


Anhydro phenyl-hydrazon.

Für das Ψ Narceïn und das damit identische im Opium enthaltene Narceïn folgt hieraus eine analoge

Structur und es bleibt, da das Narcotin als ein Methoxylhydrastin und somit das Ψ Narceïn als Methoxyl-methylhydrasteïn aufzufassen ist, für letzteres nur die Wahl zwischen folgenden beiden Formeln:





Es sei hierbei darauf hingewiesen, dass schon B. u. W.[1]) im Anschluss an ihre Arbeiten eine Vermutung geäussert haben, deren Richtigkeit durch die vorliegende Arbeit erwiesen wird. Indem diese Forscher

Narcotin $C_{22} H_{23} NO_7$
Oxynacotin $C_{22} H_{23} NO_8$
Narceïn $C_{23} H_{29} NO_9$

mit einander verglichen, gelangten sie für jene drei Alkaloide zu folgender Auffassung:

$$(C_{12} H_{14} NO_3) — CO — C_6 H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ COH \end{cases}$$

$$(C_{12} H_{14} NO_3) — CO — C_6 H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO_2H \end{cases}$$

$$(C_{13} H_{20} NO_4) — CO — C_6 H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO_2H. \end{cases}$$

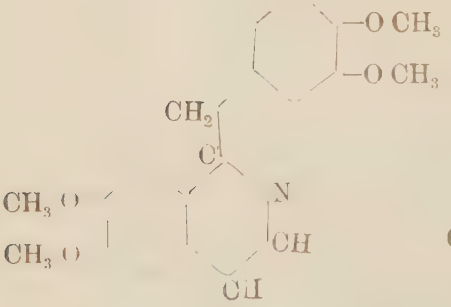
Wenn diese Speculation sich auch in Bezug auf Narcotin irrig erwiesen hat, indem dieses nicht als Aldehyd, sondern als ein Lacton zu betrachten ist[2]), so trifft sie doch völlig bei dem Narceïn zu. Sie ist nur dahin zu berichtigen, dass der Rest $(C_{13} H_{20} NO_4)$ — entsprechend der neuen, für das Narceïn aufgestellten Formel $C_{23} H_{27} NO_8$ umzuwandeln ist in $(C_{13} H_{18} NO_3)$.

B. u. W. hatten keine Vorstellung über die Gruppirung der Atome in diesem Rest; die oben aufgestellte Con-

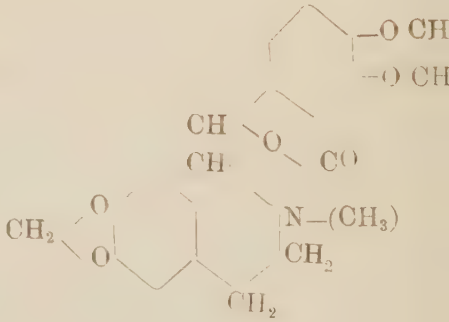
[1]) Soc. 29, 471.
[2]) Roser, Ann. 254, 357.

stitutionsformel lässt denselben als mehrfach substituirte Benzylgruppe erscheinen.

Während bisher nur zwei von den Opiumalkaloiden, nämlich das Papaverin und das Narcotin ihrer Constitution nach mit Sicherheit erforscht waren, stellt sich diesen nun ein drittes — das Narcein — zur Seite. Die beiden ersten erscheinen als Derivate des Isochinolins,[1]) während das letzte in seinem Bau eine nahe Verwandtschaft mit demselben erkennen lässt. Wenn man die Structurformel jener Verbindungen zusammenstellt, so kann man es nicht unterlassen, daneben die Formeln zweier anderer Alkaloide zu erwähnen, welche allerdings nicht im Opium sich vorfinden, die aber als Abkömmlinge des Isochinolins den oben erwähnten Basen sehr nahe stehen; es ist dies das Hydrastin und das Berberin.

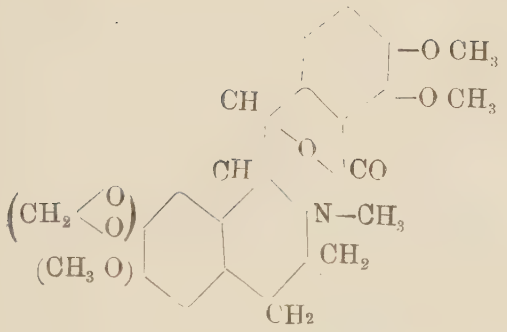


Papaverin.

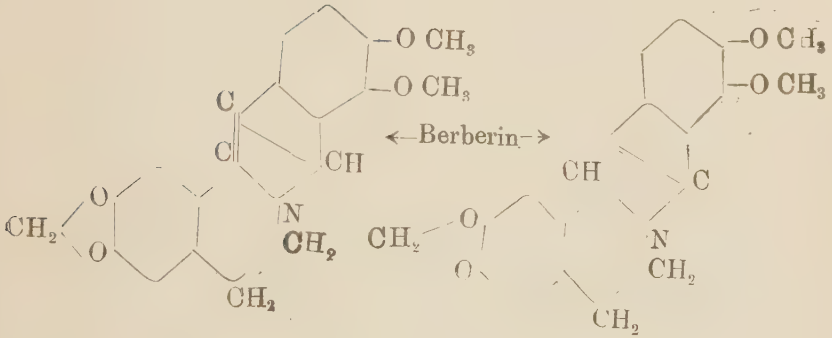


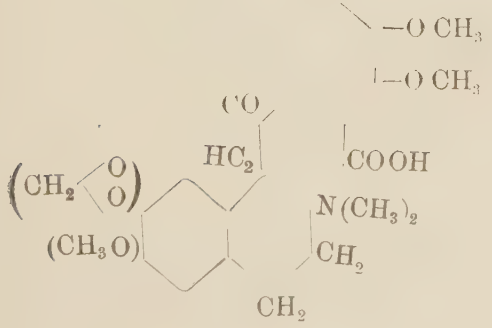
Hydrastin.

[1]) Goldschmidt, M. 9, 327.



Narcotin.





Narceïn.

Die von mir beobachteten Reactionen und auch eine ganze Reihe der von früheren Autoren gemachten Angaben erklären sich zwanglos mit jener Formel. Dieselbe enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, womit die von Hesse[1]) beobachtete Inactivität des Narceïns übereinstimmt. Sie giebt befriedigende Erklärung für die Bildung von Hemipinsäure wie für das Auftreten von Dimethylamin und Trimethylamin bei der Oxydation. Die leichte Entstehung von Salzen mit Basen, sowie die Bildung von Estern beruht auf der Anwesenheit der Carboxylgruppe. Bei der Zeisel'schen Bestimmung der Methoxylgruppen habe ich, wie jene Formel es ersehen lässt, das Vorhandensein von drei derselben feststellen können.

Ferner reagiren — wie mir Dr. Freund privatim mitgeteilt hat — sowohl das Narceïn wie das Ψ Narceïn in ganz gleicher Weise mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser: aus beiden Körpern entsteht dasselbe Product, welches dem oben erwähnten Anhydro-phenylhydrazon des Methylhydrastein sich zur Seite stellt. Unerklärt bleiben jedoch mit der obigen Formel die Ergebnisse der Untersuchungen von Claus u. Ritzefeld, sowie von Claus u. Meixner. — Eine Wiederholung dieser Versuche erscheint geboten, um wenn möglich diese Frage aufzuklären.

[1]) Ann. 176, 199.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Narceïn.

Das Narceïn, mit welchem die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt worden sind, entstammt der Fabrik von E. Merck in Darmstadt und wird von derselben unter der Bezeichnung Narceïnum purissimum Merck[1]) in den Handel gebracht. Dasselbe besteht aus sehr leichten, schneeweissen, wie Filz aussehenden Stücken, welche bei näherer Betrachtung sich aus haarfeinen Nadeln zusammengesetzt erweisen. Sie enthalten weder Halogen noch Schwefelsäure. In nicht zu wenig kochendem Wasser, in heissem absoluten und verdünnten Alkohol ist die Substanz klar löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Man bemerkt hierbei, dass die aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle weniger fein und verfilzt sind, wie die aus Wasser und verdünntem Alkohol. Früheren Beobachtungen zufolge ist Narceïn in Chloroform, Benzol und Aether unlöslich. Für die

[1]) Zu einigen Versuchen, bei welchen dies noch ausdrücklich hervorgehoben ist, wurde Handelsnarceïn angewendet, dasselbe entstammte gleichfalls der Merck'schen Fabrik und wird von derselben unter der Bezeichnung Narceïnum purum verkauft.

krystallwasserhaltige Substanz kann ich diese Beobachtung bestätigen; dagegen löst sich das durch drei bis vierstündigem Trocknen bei 100° vollständig entwässerte Präparat in heissem Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Aether kaum. Werden diese Lösungen in Exsiccator concentrirt, so findet keine Krystallbildung statt. Dieselbe tritt jedoch momentan ein, wenn man der Lösung durch Anhauchen etwas Feuchtigkeit zuführt. Der Schmelzpunkt des Narceïns ist fast von jedem Beobachter anders angegeben worden und hängt unzweifelhaft etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Das Merck'sche Präparat schmilzt lufttrocken bei 163—165°. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und dann aus Wasser kann der Schmelzpunkt bis auf etwa 170° hinaufgerückt werden. — Dies gilt für die krystallwasserhaltige Substanz; in völlig trockenem Zustand dagegen schmilzt der Körper schon bei 140—145°. Bleibt die ganz trockene Substanz auch nur einige Minuten an der Luft stehen, so zieht sie Wasser an und schmilzt dann wieder erst über 160°. Ich möchte hierbei erwähnen, dass auch Hesse den Schmelzpunkt zuerst[1]) bei 145° beobachtet hat, während er in seinem Artikel in Fehling's Handwörterbuch denselben bei 162° liegend angiebt. Auch Roser[2]), welcher den Schmelzpunkt des Merck'schen Narcein bei 165° angiebt, erwähnt, dass nach längerem Trocknen die Substanz schon bei 140/143 zusammenschmilzt.

Die schon früher beobachtete Blaufärbung[3]), welche Narceinkrystalle beim Uebergiessen mit wässriger Jod-

[1]) Ann. 129, 250.
[2]) Ann. 247, 169.
[3]) Fr. 9, 390.

lösung annehmen, zeigt das Merck'sche Präparat in sehr deutlicher Weise. Desgleichen tritt Rotfärbung[1]) ein, wenn man die Lösung des Alkaloides in Chlorwasser mit Ammoniak versetzt.

Krystallwasserbestimmung.

Während den früheren Angaben zufolge das Narceïn aus Wasser krystallisirt die Zusammensetzung

$$C_{23}H_{29}NO_9 . 2H_2O$$

haben soll, besitzt es thatsächlich die Formel

$$C_{23}H_{27} . NO_8 3H_2O.$$

Analysen:

I.	1,0450	Sbstz.	verlor	durch	7	stündiges	Erhitzen bei	95—98° 0,1186
II.	1,9195	„	„	„	10	„	„	„ 95—98° 0,2080
III.	0,9650	„	„	„	6	„	„	„ 95—98° 0,1095
IV.	0,6904	„	„	„	5	„	„	„ 95—100° 0,0760
V.	0,4766	„	„	„	6	„	„	„ 95—100° 0,0560
VI.	0,4354	„	„	„	7	„	„	„ 95° 0,0432

Berechnet für	Gefundener Durchschnitt					
$C_{23}H_{27}NO_8 . 3H_2O$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$3H_2O = 10,82$	11,3	10,83	11,35	10,01	11,38	9,92.

Dass der Gewichtsverlust lediglich dem Entweichen des Wassers und keiner anderweitigen Zersetzung zuzuschreiben ist, ergiebt sich aus folgenden Versuchen, wobei die Substanz in einem Strom von trockenem Wasserstoff in kochendem Wasserbade getrocknet und das entweichende Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde.

Analysen:

I. 0,9650 Sbstz. verlor durch 6stünd. Erhitzen auf 100° 0,1096
Zunahme des Chlorcalciumrohrs 0,1191

[1]) Ber. 7, 906.

II. 0,6906 Sbstz. verlor durch 6stünd. Erhitzen auf 100° 0,0760
Zunahme des Chlorcalciumrohrs 0,0718

Berechnet für	Verlust gefunden	Zunahme
$3H_2O = 10,82$	I. = 11,35	12,03
	II. = 11,02	11,11.

Allerdings entweichen 2 Mol. Wasser viel leichter wie das Dritte, was durch zwei besondere Trockenversuche constatirt wurde.

I. 0,8375 Sbstz. lufttrocken verlor im Vacuum exs. über Chlorcalcium
nach 4stündigem Stehen verlor die Sbstz. 0,0068
„ 6 „ „ „ „ „ 0,0096
„ 10 „ „ „ „ „ 0,0144
„ 3 Tagen „ „ „ „ 0,0159.

Da kein Gewichtsverlust eintrat, so wurde das Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure fortgesetzt.

I. Die Sbstz. verlor im Exs. über Schwefelsäure nach 1 Tag 0,0261
„ „ „ „ „ „ „ „ 2 „ 0,0320
„ „ „ „ „ „ „ „ 3 „ 0,0386
„ „ „ „ „ „ „ „ 6 „ 0,0513
„ „ „ „ „ „ „ „ 4 Wochen 0,0814.

Berechnet für	Gefunden
$3H_2O$ 10,82	über Chlorc. 1,8 %, über Schwefelsäure 9,72.

Man ersieht hieraus, dass schon nach sechs Tagen die ersten beiden Mol. Wasser entwichen sind, während für das letzte Mol. drei bis vier Wochen erforderlich sind.

Ein analoges Resultat ergab ein anderer Versuch, wobei das Trocknen von Anfang an bei 100° erfolgte.

0,7294 Sbstz. verlor nach 15 Min. bei 95—100° 0,0420 = 6%
„ „ „ nachweit. 15 „ „ 98—100° 0,0552 = 7,5%

0,7294	Sbstz.	verlor	nach	15	Min.	bei	98—100°	0,0590	7,7 %
„	„	„	„	„ 15	„	„	„	0,0618	
„	„	„	„	„ 15	„	„	„	0,0623	
„	„	„	nach	½	Stunde	„	„	0,0666	
„	„	„	„	1	„	„	„	0,0722	
„	„	„	„	1	„	„	„	0,0738 = 10,12 %	

Berechnet für	Gefunden
$3\,H_2O$ = 10,82	10,12
$2\,H_2O$ = 7,2	7,56.

Die beiden ersten Mol. Wasser gehen also in weniger als ½ Stunde fort, während zur Erreichung völliger Constanz drei weitere Stunden erforderlich sind.

Die trockene Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch.

0,9650 trockene Substanz

nahm zu bei dreistündigem Stehen an der Luft 0,0326.

Berechnet für	Gefunden
$C_{23}H_{27}NO_8 + 1\,H_2O$	
H_2O = 3,9	3,4.

Nach 2 Tagen betrug die Gewichtszunahme 6,3 %.

Die Hygroscopicität des trockenen Narceïns ist so bedeutend, dass sogar im Exsiccator über Chlorcalcium Wasser aufgenommen wird, während beim Stehen über Schwefelsäure nur eine sehr geringe Gewichtszunahme eintritt.

0,6556 trockene Sbstz. nahm zu über Nacht in Exs. 0,0192.

Berechnet für	Gefunden
$C_{23}H_{27}NO_8 \cdot H_2O$	
H_2O = 3,9	2,92.

Analyse der getrockneten Substanz.

Der beim Trocknen verbleibende Rückstand sieht vollkommen weiss und unzersetzt aus. Der Umstand, dass frühere Beobachter bei der Analyse der getrockneten Substanz zu Zahlen gelangten, welche der Formel

$$C_{23}\,H_{29}\,NO_9$$

entsprechen, kann nach den obigen Beobachtungen nicht allzusehr überraschen. — Dieselben haben entweder die Substanz nicht lange genug getrocknet oder vielleicht unter Bedingungen gearbeitet, welche die Wiederaufnahme eines Teiles des durch das Trocknen entfernten Wassers zuliessen.

Auch ich bin bei einer Anzahl von Analysen, welche angestellt wurden, bevor ich mit den Eigenschaften des Narceïns genügend vertraut war, einige Male zu Zahlen gelangt, welche der Formel $C_{23}\,H_{29}\,NO_9$ entsprechen, während ich in anderem Falle Werte erhielt, die zwischen den für $C_{23}\,H_{29}\,NO_9$ und $C_{23}\,H_{27}\,NO_8$ berechneten liegen. 0,6752 Sbstz verlor bei 100° in 4 Std. 0,0737 10,9% Wass.

Von dieser getrockneten Substanz, welche über Nacht im Exs. über Chlorcalcium gestanden hatte, gab:

Analyse:

I. 0,2908 Sbstz. gab 0,6466 CO_2, 0,1806 H_2O
II. 0,2558 „ „ 0,5709 CO_2, 0,1524 H_2O

Berechnet für $C_{23}\,H_{27}\,NO_8$	Gefunden I.	II.
C = 62,02	60,63	60,92
H = 6,06	6,86	6,6.

Ein ganz ähnliches Resultat erhielt v. Schröder[1]), welcher ebenfalls ein Merck'sches Präparat zu seinen physiologischen Versuchen gebraucht hat. Von der Formel $C_{23}\,H_{29}\,NO_9$

[1]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1883, 132.

ausgehend, glaubt er den gefundenen Mehrgehalt an Kohlenstoff einer Verunreinigung mit Meconin zuschreiben zu müssen. Hiergegen ist jedoch zu bemerken, dass Meconin nur 61,85 % C. enthält und daher eine Beimengung von etwa 50 % desselben erforderlich wä e, um den Kohlenstoffgehalt derartig zu erhöhen. Ich glaube das Resultat von Schröder's Analyse der oben erwähnten Ursache zuschreiben zu müssen, denn eine ganze Reihe von Analysen, die ich später mit dem getrockneten Narceïn ausgeführt habe, lassen keinen Zweifel an der Zusammensetzung desselben.

Analysen:

I.	0,2225	Sbstz.	gab	0,5052	CO_2	0,1345	H_2O	
II.	0,2227	„	„	0,5012	„	0,1291	„	
III.	0,2083	„	„	0,4744	„	0,1246	„	
IV.	0,2491	„	„	0,5721	„	0,1448	„	
V.	0,2132	„	„	0,4850	„	0,1218	„	
VI.	0,3647	„	„	0,8226	„	0,1998	„	
VII.	0,2250	„	„	0,5121	„	0,1336	„	
VIII.	0,2244	„	„	0,5098	„	0,1323	„	

Berechnet für	Gefunden							
$C_{23} H_{27} NO_8$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C = 62,02	61,93	61,38	62,07	62,64	62,4	61,48	62,07	61,96
H = 6,06	6,6	6,44	6,44	6,48	6,34	6,1	6,59	6,53

An dieser Stelle möchte ich noch bemerken, dass Anderson[1]) bei der Analyse eines Narceïns, welches der Fabrik von Pelletier & Caventou entstammte, ebenfalls Zahlen erhielt, die der Formel $C_{23} H_{27} NO_8$ einigermaassen entsprachen.

[1]) Ann. 85—86, 182.

II. Abschnitt.

Salze des Narceïns mit Basen.

Narceïnkalium. $C_{23} H_{25} NO_9 . K + C_2 H_6 O$.

Die Thatsache, dass das Narceïn sich in verdünnten Alkalien leicht auflöst, ist so lange bekannt, wie das Alkaloid selbst. Auch war bereits von B u. W[1]) die Formel

$$(C_{13} H_{20} NO_4) CO - C_6 H_2 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO_2 H \end{matrix} \right.$$

aufgestellt, welche dies m Umstand sowohl wie der Entstehung von Hemipinsaure aus Narceïn Rechnung trägt. — Auch hat Anderson bereits ein festes Alkalisalz des Narceïns in Händen gehabt, aber nicht als solches erkannt. Er erwahnt, dass starkes Alkali aus Lösungen des Narceïns in verdünntem Alkali ein Oel abscheidet, welches bald erstarrt. Doch hielt er die feste Masse für nichts anderes wie Narceïn. Hesse[2]) dagegen sprach die Vermutung aus, dass jene Masse ein Alkalisalz des Narceïns sei, ohne jedoch Analysen anzustellen. Wird lufttrocknes Narceïn in 33 % Kalilauge eingetragen und kurze Zeit auf 60–70° erwärmt, so entsteht eine wachsartige Masse, die beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Substanz erstarrt. Zur Entfernung des mechanisch anhaftenden Alkalis wurde dieselbe zwischen Thon gepresst, wobei ein Pulver erhalten wurde, welches sich nicht nur in Wasser, sondern auch in absolutem

[1]) Soc. 2[2], 467.

[2]) Fehling's Handwörterbuch, Artikel Narceïn.

Alkohol ausserordentlich leicht löst. Fügt man Aether zur alkoholischen Lösung bis zur Trübung, so gewinnt man beim Stehen zu Rosetten gruppirte Krystalle, welche bei 90° schmelzen. — Präparate verschiedener Darstellung, die aber alle nur einmal umkrystallisirt worden waren, ergaben Zahlen, die annähernd auf die Formel

$$C_{23}\,H_{26}\,NO_8\,K + KOH + C_2\,H_6\,O$$

stimmen.

Analysen:

I.	0,2398	Sbstz.	bei	60°	getrock.	gab	0,4390	CO_2	0,1288	H_2O
II.	0,2606	„	„	„	„	„	0,4734	„	0,1392	„
III.	0,2395	„	„	„	„	„	0,4146	„	0,1350	„
IV.	0,3464	„	„	„	„	„	0,6032	„	0,1827	„
V.	0,2226	„	„	„	„	„	0,4178	„	0,1240	„
VI.	0,2441	„	„	„	„	„	0,4356	„	0,1299	„
VII.	0,1317	„	„	„	„	„	0,2304	„ nach Messinger		
VIII.	0,1748	„	„	„	„	„	0,0454	K_2SO_4		
IX.	0,1292	„	„	„	„	„	0,0354	„		

Berechnet für	Gefunden								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
$C_{23}\,H_{26}\,NO_8\,K$ + $KOH + C_2\,H_6\,O$									
C = 51,2	49,93	49,52	47,5	47,5	51,18	48,67	48		
H = 5,6	5,9	5,18	6,1	5,9	6,2	5,91			
K = 13,3							11,21	12,3.	

Als die Verbindung jedoch nochmals umkrystallisirt wurde, ergaben sich Zahlen, die gut für die Formel

$$C_{23}\,H_{26}\,NO_8\,K + C_2\,H_6\,O$$

passen.

0,3489 bei 60—70° getrocknet verlor 0,0288.

Berechnet für	Gefunden
$C_2 H_6 O = 8,6$	8,3.

Analysen:

I. 0,2735 Sbstz. bei 60—70° getrock. gab 0,5718 CO_2 0,1434 $H_2 O$
II. 0,2444 „ „ „ „ „ 0,5104 „ 0,1231 „
III. 0,1458 „ „ „ „ „ 0,0272 $K_2 SO_4$
IV. 0,1031 „ „ „ „ „ 0,0185 „

Berechnet für	Gefunden			
$C_{23} H_{26} NO_8 K$	I.	II.	III.	IV.
C = 57,14	57,04	56,98		
H = 5,4	5,82	5,61		
K = 8,08			8,3	8,05.

Narceïnnatrium.

$C_{23} H_{26} NO_8 Na + C_2 H_6 O.$

Wird Narceïn in derselben Weise mit frisch bereiteter 33% Natronlauge behandelt, so verwandelt es sich in die Natriumverbindung. Die Bildung derselben geht schon beim längeren Stehen in der Kälte vor sich und vollzieht sich schnell bei 60—70°. Man gewinnt alsdann sofort eine feste weisse aus dicken kurzen Krystallen bestehende Masse. Arbeitet man bei 100°, so wird eine wachsartige Substanz gewonnen, welche sehr bald in die feste krystallinische Form übergeht. — Nachdem die Substanz durch Pressen zwischen Thonstücken vom anhaftenden Alkali befreit ist, wird sie in Alkohol gelöst, von welchem sie schwerer wie die Kaliumverbindung aufgenommen wird. Fügt man vorsichtig Aether hinzu, so scheidet sich das Natriumsalz bald in schönen, weissen

Prismen vom Schmelzpunkt 158—160° aus. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich.

Alkoholbestimmung:

0,1524 Sbstz. bei 80—90° getrock. verlor 0,0126.

Berechnet für	Gefunden
$C_2 H_6 O$ 8,96	8,33.

Bleiben die Krystalle längere Zeit mit der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge in Berührung, so enthalten sie keinen Krystallalkohol.

Analysen:

I. 0,1585 Sbstz. bei 80° getr. gab 0,3761 CO_2 0,0840 H_2O
II. 0,1637 „ „ 90° „ „ 0,3535 „ 0,0969 „
III. 0,2942 „ „ 90° „ „ 0,5908 „ 0,1568 „
IV. 0,3804 „ „ 90° „ „ 0,0556 $Na_2 SO_4$
V. 0,1524 „ „ 90° „ „ 0,0266 „

Berechnet für	Gefunden				
$C_{23} H_{26} NO_2 Na$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 59,10	58,85	58,91	58,76		
H = 5,57	5,94	6,16	6,24		
Na = 4,99				4,73	5,58.

Narceïnbarium.

$(C_{23} H_{26} NO_2)_2 Ba$.

Wird eine nicht zu concentrirte wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbarium versetzt, so scheidet sich ein weisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Bei Anwendung concentrirter Lösungen erscheint das Salz als schweres, weisses krystallinisches Pulver. Es ist in Wasser nicht sehr löslich, in Alkohol mehr, in Aether und Chloroform unlöslich. Der Schmelz-

punkt liegt bei 182°. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Werte.

Analysen:

I. 0,2130 getr. bei 100° Sbstz. gab 0,4184 CO_2 0,1016 H_2O
II. 0,3016 „ „ 100° „ „ 0,0664 $BaSO_4$

Berechnet für $(C_{23}H_{26}NO_8)_2Ba$	Gefunden I.	II.
C = 53,85	53,52	
H = 5,07	5,3	
Ba = 13,36		12,94

Das Bariumsalz kann auch direkt erhalten werden indem man Narceïn mit concentrirtem Barytwasser erhitzt.

Narceïnsilber.

$C_{23}H_{26}NO_8Ag$.

Das Silbersalz ist ziemlich zersetzlich: zu seiner Darstellung kühlt man die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Eis und fügt im Dunkeln Silbernitrat hinzu. Man gewinnt so ein feines, weisses Pulver, welches, auf Thon getrocknet, analysirt wurde.

Analyse:

0,2892 Sbstz. 2 Stunden in Exs. über Schwefelsäure gab 0,0647 Ag Cl.

Berechnet für $C_{23}H_{26}NO_8Ag$	Gefunden
Ag = 19,37	20,31.

Narceïnblei.

$(C_{23}H_{26}NO_8)_2Pb$.

Durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Bleinitrat erhält man feine, kurze weisse Nadeln, die im Wasser

und Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Sie schmelzen bei 137°. — Die Substanz wurde, bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen.

Analysen:

I. 0,2134 Sbstz. bei 100° getr. gab 0,3988 CO_2 0,0997 H_2O
II. 0,3034 „ „ „ „ „ 0,0811 $PbSO_4$

Berechnet für $(C_{23}H_{26}NO_8)_2$ Pb.	Gefunden I.	II.
C = 50,41	50,93	
H = 4,74	5,12	
Pb = 18,91		18,2.

Narceïnkupfer.

$(C_{23}H_{26}NO_8)_2$ Cu.

Kupfersulfat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes ein grünliches Pulver, welches sich bei 172° zersetzt. In kaltem Wasser und Alkohol ist es kaum löslich, beim Erhitzen damit wird es zersetzt; es gelang daher nicht, das Salz umzukrystallisiren. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet und ergab dann bei der Verbrennung folgende Zahlen.

Analyse:

0,1545 Sbstz. bei 100° getr. gab 0,3308 CO_2 0,0692 H_2O

Berechnet für $(C_{23}H_{26}NO_8)_2$ Cu	Gefunden
C = 58,04	58,4
H = 5,46	4,98.

Zersetzung der Alkalisalze mit Säuren.

a) In wässeriger Lösung mit Kohlensäure.

Wie in der Einlettung erwähnt, wurde Anfangs vermutet, dass die aus dem Narceïn gebildeten Alkali-

verbindungen sich von einer neuen, ein Mol. Wasser ärmeren Base herleiten. Die Natriumsalze wurden daher in verschiedener Weise mit Säuren zu zerlegen versucht. —

Da man annehmen konnte, dass die zu erwartende Base sich mit einem Ueberschuss von Mineralsäuren zu Salzen vereinigen würde, so bewirkte ich die Zerlegung zunächst durch Kohlensäure. Beim Einleiten derselben in eine nicht zu verdünnte, wässerige Lösung des Kaliumsalzes schieden sich feine Nadeln aus, die bald die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllten. Dieselben zeigten alle Eigenschaften des Narceïns: ihr Schmelzpunkt lag bei 162—165°. Sie wurden bei 100° bis zur Constanz getrocknet und dann analysirt.

Analysen:

I. 0,2325 Sbstz. gab 0,5239 CO_2 0,1293 H_2O
II. 0,1560 „ „ 0,3576 „ 0,0752 „

Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_8$	Gefunden I.	II.
C = 62,02	61,46	62,53
H = 6,2	6,17	5,36.

b) In alkoholischer Lösung mit Salzsäure.

Eine gewogene Menge des Natriumsalzes wurde in absolutem Alkohol gelöst und die zur Zersetzung erforderliche Menge titrirter alkoholischer Salzsäure hinzugefügt. Die vom Kochsalz abfiltrirte Flüssigkeit schied beim stehen im Exsiccator Nadeln ab vom Schmp. 159—160°, welche sich in jeder Beziehung wie Narceïn verhielten. Exsiccatortrocken analysirt, ergab dieselben Werte, welche der Formel $C_{23}H_{27}NO_8 + H_2O$ entsprechen.

Analyse:

0,2030 Sbstz. gab 0,4417 CO_2 0,1178 H_2O

Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_8 + H_2O$	Gefunden
C = 59,61	59,35
H = 6,3	6,4.

Als die Substanz jedoch 5 Stunden bei 100° getrocknet worden war, wurden Werte erhalten, welche auf wasserfreies Narceïn stimmen. Der Schmp. der getrockneten Substanz lag bei 143—145°.

Analysen:

I. 0,1740 Sbstz. bei 100° getr. gab 0,4010 CO_2 0,1056 H_2O
II. 0,2029 „ „ „ „ 0,4600 „ 0,1098 „

Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_8$	Gefunden I.	II.
C = 62,02	62,75	61,83
H = 6,06	6,6	5,66.

Verwandlung des Handelsnarceïn in chemisch reines Narceïn.

Das Handelsnarceïn enthält gewöhnlich geringe Mengen von Säuren, von welchen es nur schwer befreit werden kann. Die Krystallisationsfähigkeit des Natriumsalzes liess einen Versuch angezeigt erscheinen, mit Hilfe dieser Verbindung die Reinigung des Alkaloides zu bewerkstelligen. — Das von mir unter der Bezeichnung Narceïnum purum von E. Merck bezogene Präparat erwies sich als halogenhaltig. Es wurde in der oben beschriebenen Weise mit starker Natronlauge in das Natriumsalz übergeführt, letzteres aus alkoholischer Lösung durch Aetherzusatz zweimal umkrystallisirt und dann in wässeriger

Lösung durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. Dabei fielen bald feine Krystalle aus, die sich zu einer dichten Masse zusammen lagerten. Aus heissem Wasser einmal umkrystallisirt, schmilzt das so gewonnene Narceïn, welches sich halogenfrei erwies, bei 165—166°, während das Handelspräparat, welches als Ausgangsmaterial gedient hatte, bei 160° zusammensinterte und bei 162—163° vollständig geschmolzen war. — Das so gewonnene Präparat wurde der Analyse unterworfen:

Analysen:

0,4354 lufttrock. Sbstz. verlor bei 100° in 4 Std. 0,0432.

Berechnet für $C_{23} H_{27} NO_8 + 3 H_2 O$	Gefunden
$H_2 O$ = 10,8	9,92.

0,2020 der getr. Sbstz. gab. 0,4588 CO_2 0,1170 $H_2 O$.

Berechnet für $C_{23} H_{27} NO_8$	Gefunden
C = 62,02	61,94
H = 6,02	6,44.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Narceïnnatrium.

1. Jodmethyl bei Gegenwart von Aethylalkohol. 1 gr. des Natriumsalzes wurde in 10cc absolutem Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Jodmethyl drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten ein feines, gelbes krystallinisches Pulver, welches aus Wasser umkrystallisirt, bei 203° schmolz. — Die Analysen stimmen am besten auf die Verbindung

$$C_{23} H_{26} (C_2 H_3) NO_8 . CH_3 J.$$

Analysen:

0,2904 Sbstz. bei 110° getr. gab. 0,5400 CO_2 0,1508 H_2O
0,2167 „ „ „ „ „ 0,4032 „ 0,1146 „
0,1466 „ „ „ „ „ 0,0589 Ag J.

Berechnet für $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_8CH_3J$	Gefunden I.	II.	III.
C = 50,73	50,72	50,74	
H = 5,6	5,74	5,35	
J = 20,61			21,6.

Die nachfolgenden Versuche haben in der That den Beweis erbracht, dass der zur Lösung des Natriumsalzes verwendete Aethylalkohol mit in Reaction tritt. — Beim Erhitzen mit Alkali verwandelt sich die Substanz in eine gelbe ölige Masse.

2. Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol. Dass der als Lösungsmittel dienende Alkohol an der Reaction Teil nimmt, geht schon daraus hervor, dass ein anderes Produkt erhalten wird, wenn das in Methylalkohol gelöste Natriumsalz mit Jodmethyl behandelt wird. Das Reactionsproduct ist dem vorher beschriebenen ähnlich; doch krystallisirt es besser und schmilzt bei 193/194°. Die Analysen weisen auf die Formel

$$C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8.CH_3J.$$

Analysen:

I. 0,2176 Sbstz. bei 110° getr. gab. 0,3970 CO_2 0,1244 H_2O
II. 0,2044 „ „ „ „ „ 0,1187 Ag J.

Berechnet für $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8CH_3J$	Gefunden I.	II.
C = 49,9	49,77	
H = 5,3	6,24	
J = 21,13		21,07.

3. Jodaethyl bei Gegenwart von Aethylalkohol. Das Reactionsproduct bildet ein gelbliches Pulver, welches durch Umlösen in Alkohol oder Wasser gereinigt bei 131—132° schmilzt. Es hat die Formel

$$C_{23} H_{26} (C_2 H_5) NO_8 . C_2 H_5 J.$$

Analysen:

I. 0,2761 Sbstz. bei 100° gtr. gab 0,5254 CO_2 0,1568 H_2O
II. 0,2498 „ „ 100° „ „ 0,4822 „ 0,1404 „
III. 0,2422 „ „ 100° „ „ 0,4562 „ 0,1340 „
VI. 0,2130 „ „ 100° „ „ 0,0817 Ag J

Berechnet für $C_{23} H_{26} (C_2 H_5) NO_8 C_2 H_5 J$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C = 51,51	51,89	52,6	51,38	
H = 5,72	6,32	6,24	6,14	
J = 20,02				20,71.

4. Jodaethyl bei Gegenwart von Methylalkohol. Das erhaltene Product zeigt denselben Schmelzpunkt wie der mittelst Jodmethyl und Aethylalkohol gewonnene Körper. Dennoch halte ich die beiden Substanzen nicht für identisch, sondern für isomer und erteile der Verbindung die Formel

$$C_{23} H_{26} (CH_3) NO_8 . C_2 H_5 J.$$

5. Jodallyl bei Gegenwart von Aethylalkohol. Das Reactionsproduct geht durch Behandeln mit Wasser in ein Pulver vom Schmelzpunkt 154—155° über, welches bei der Analyse Werte ergab, die der Formel

$$C_{23} H_{26} (C_2 H_5) NO_8 . C_3 H_5 J$$

entsprechen.

Analysen:

I. 0,2442 Sbstz. bei 100° getr. gab 0,4632 CO_2 0,1405 H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_8C_3H_5J$	
C = 52,4	51,8
H = 5,61	4,52.

6. Einwirkung von Methyljodid bei Gegenwart von Aether. Schliesst man die Gegenwart von Alkohol aus, so ersetzt die Methylgruppe das Natrium und ausserdem lagert sich ein Mol. CH_3J an das Stickstoffatom

$$C_{23}H_{26}NO_8.Na + 2CH_3J = NaJ + C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8.CH_3J.$$

Das Reactionsproduct erwies sich identisch mit der Verbindung, die mittelst Jodmethyl und Methylalkohol gewonnen wurde. — Ein analoges Resultat wurde erhalten, als das Natriumsalz mit Jodaethyl und Aethylaether erhitzt wurde.

7. Einwirkung von Methylalkohol auf das Natriumsalz. Um unzweifelhaft festzustellen, dass bei den oben beschriebenen Versuchen der Alkohol an der Reaction teilnimmt, wurde das Natriumsalz mit Methylalkohol einige Stunden gekocht und dann zur Trocknung eingedampft. Der Rückstand gab, mit Wasser behandelt, eine halbfeste Masse, die sich identisch erwies mit dem später zu beschreibenden Narceïnmethylester.

$$C_{22}H_{26}NO_6CO_2Na + CH_3OH = NaOH + C_{22}H_{26}NO_8.CO_2CH_3.$$

Bei der Behandlung mit Salzsäure ging die Substanz in das gut krystallisirte Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 148/149 über.

III. Abschnitt.

Salze des Narceïns mit Säuren.

1) Chlorhydrat aus Narceïn und Salzsäure in wässeriger Lösung. Dasselbe ist bereits von Anderson, Winckler und Wright hergestellt und analysirt worden. Alle diese Beobachter fanden es nach der Formel

$$C_{23}\,H_{29}\,NO_9.\,HCl$$

zusammengesetzt und weichen nur in ihren Angaben betreffs des Krystallwassergehaltes von einander ab.

Ich habe das Salz nochmals untersucht, bin aber zu anderen Resultaten gelangt, welche die für das wasserfreie Narceïn von mir aufgestellte Formel vollauf bestätigen. Uebergiesst man Narceïn bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,1, so tritt zuerst Lösung ein. Alsbald beginnt aber die Abscheidung schöner Krystalle, welche zuerst auf ungebranntem Thon und dann über Nacht im Exs. über Schwefelsäure getrocknet wurden. — Das so gewonnene Präparat ist nach der Formel

$$C_{23}\,H_{27}\,NO_8\,HCl + 5\tfrac{1}{2}\,H_2\,O$$

zusammengesetzt, doch ist wahrscheinlich ein Teil des Krystallwassers schon im Exs. entwichen.

Analysen:

I.	0,4815	Sbstz.	verlor bei	120°	0,0847	H_2O
II.	0,2748	„	„	„	0,0481	„
III.	0,2797	„	„	„	0,0481	„

Berechnet für $C_{23}\,H_{27}\,NO_8\,HCl + 5\tfrac{1}{2}\,H_2\,O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
$5\tfrac{1}{2}\,H_2\,O$	17,05	17,59	17,29	17,2.

0,1947 Sbstz. bei 120° getr. gab 0,4162 CO_2 0,1059 H_2O

Berechnet für $C_{23} H_{27} NO_8 HCl$.	Gefunden
C = 57,3	58,29
H = 5,8	6,05.

Der Schmelzpunkt des bei 120° getrockneten Salzes lag bei 188—192°. Bei einer zweiten Darstellung wurde das Narceïn in erwärmter Salzsäure gelöst und die abgeschiedenen Krystalle nochmals aus heisser Salzsäure (sp. G.1,1) umkrystallisirt. Dieses Präparat zeigte die Zusammensetzung

$$C_{23} H_{27} NO_8 . HCl + 3 H_2 O.$$

Analysen:

I. 0,4460 Sbstz. bei 120° getr. verlor 0,0430 H_2O.

Berechnet für $C_{23} H_{27} NO_8 HCl + 3 H_2 O$	Gefunden
10,8	9,64.

I. 0,2322 getr. Sbstz. gab 0,4886 CO_2 0,1226 H_2O
II. 0,3171 „ „ 0,0956 Ag Cl.

Berechnet für $C_{23} H_{27} NO_8 HCl$.	Gefunden I.	II.
C = 57,3	57,38	
H = 5,8	5,87	
Cl = 7,37		7,45.

Platindoppelsalz.

Dasselbe ist bereits von Anderson, Hesse, Claus u. Meixner und Roser untersucht worden und besitzt nach den Angaben dieser Forscher die Zusammensetzung

$$(C_{23} H_{29} NO_9 . HCl)\ Pt Cl_4.$$

Während Hesse[1]) einen Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser constatirte, fanden Claus & Meixner[2]) das Salz wasserfrei und Roser[3]) bestätigt diese Angabe. Der Schmelzpunkt wird zu 195°/196° angegeben. — Ich stellte das Salz in der Weise her, dass ich Narceïn in Salzsäure (gleiche Teile HCl sp. G. 1,1 und Wasser) löste, auf 70—80° erwärmte und Platinchlorid zufügte. Beim Erkalten schieden sich prachtvolle Nadeln ab, welche bei 190/191° zu einem braunen Syrup schmolzen, der sich bei 195/196° unter Aufschäumen zersetzte. Bei 120° erlitt das Salz keinen Gewichtsverlust.

Analysen:

I. 0,2140 Sbstz. bei 120° getr. gab 0,3260 CO_2 0,0938 H_2O
II. 0,3142 „ „ „ „ „ 0,0478 Pt.

Berechnet für $(C_{23}H_{27}NO_8HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	II.
C = 41,26	41,54	
H = 4,48	4,86	
Pt = 14,83		15,21.

Mit Rücksicht auf die übrigen von mir ermittelten Thatsachen muss ich annehmen, dass im Platinsalze zwei Mol. Wasser gebunden enthalten sind, welche durch Erhitzen nicht ausgetrieben werden können, und ich erteile der Verbindung daher die Formel

$$(C_{23}H_{27}NO_8HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O.$$

2) Chlorhydrat aus Narceïn und Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung. Uebergiesst man Narceïn mit einer Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Methyl-

[1]) Ann. 129, 250
[2]) J. pr. 37, 1.
[3]) Ann. 247, 169.

alkohol, so tritt zunächst Lösung ein. Bald aber beginnt die Abscheidung von Krystallen, welche, wenn man in verdünnter Lösung gearbeitet hat, die Form langgestreckter Rhomboeder besitzen. Dieselben schmelzen bei 190—192° und besitzen die Zusammensetzung

$$C_{23}\,H_{27}\,NO_8\,HCl + CH_4\,O.$$

Der Methylalkohol entweicht schon bei längerem Stehen an der Luft, schneller im Exs. und in ganz kurzer Zeit bei 100°. Der Trockenrückstand zeigt ebenfalls den Schmelzpunkt 190—192°.

Analysen:

I. 0,2496 Sbstz. getr. bei 100° verlor 0,0148
II. 0,2460 „ „ „ „ „ 0,0182

Berechnet für	Gefunden	
$C_{23}\,H_{27}\,NO_8\,ClH\,.\,CH_4\,O$	I.	II.
$CH_4\,O = 6{,}23$	5,93	7,4.

I. 0,2034 Sbstz. getr. bei 100° gab 0,4221 CO_2 0,1092 H_2O
II. 0,1551 „ „ „ „ „ 0,3276 CO_2 0,0982 „
III. 0,2318 „ „ „ „ „ 0,4864 „ 0,1326 „

Berechnet für	Gefunden		
$C_{23}\,H_{27}\,NO_8\,HCl$	I.	II.	III.
$C = 57{,}3$	56,63	57,58	57,2
$H = 5{,}8$	5,9	6,34	6,3.
$Cl = 7{,}37$			

Wie aus dem Schmelzpunkt und der Analyse hervorgeht, sind die aus wässeriger und methylalkoholischer Lösung gewonnenen getrockneten Salze miteinander identisch.

3) Chlorhydrat aus Narceïn und Chlorwasserstoff in aethylalkoholischer Lösung.

Behandelt man Narceïn in derselben Weise mit einer Auflösung von Chlorwasserstoff in Aethylalkohol, so erhält man rhombische Tafeln mit sehr stumpfen Winkeln; zuweilen sind die Kanten an den spitzen Winkeln etwas abgestumpft; manchmal finden sich mehrere Tafeln nebeneinander gelagert, selten sind sie kreuzartig durcheinander gewachsen. Sie schmelzen bei 158/159° und sind nach der Formel

$$C_{23}H_{27}NO_8 . HCl + C_2H_6O$$

zusammengesetzt. Während jedoch bei dem vorher beschriebenen Salze der Methylalkohol so leicht entweicht, tritt hier bei 100 110° kein Gewichtsverlust ein; bei höherer Temperatur findet allmählich Zersetzung statt.

Analysen:

I. 0,2995 Sbstz. bei 110 getr. gab 0,6224 CO_2 0,1725 H_2O
II. 0,2126 „ „ 110° „ „ 0,4424 „ 0,1253 „
III. 0,2338 „ „ 110° „ „ 0,4870 „ 0,1387 „
IV. 0,2032 „ „ 110° „ „ 0,0552 AgCl

Berechnet für $C_{23}H_{27}NO_8 HCl + C_2H_6O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C = 56,87	56,7	56,72	56,8	
H = 6,25	6,38	6,5	6,55	
Cl = 6,73				6,71.

4) Nitrat aus Narceïn in wässeriger Salpetersäure. Das Nitrat wird bereits von Winckler[1], wie auch von Anderson[2] erwähnt. Ich erhielt es bei Gelegenheit eines Oxydationsversuches aus einer Lösung von Narceïn in mässig verdünnter Salpetersäure. Es bildet schwach gelb-

[1]) Rep. Pharm. 59, 1.
[2]) Ann. 85—86, 182.

gefärbte Nadeln, die bei 97° sich zersetzten. Bei 60 bis 70° getrocknet, wurde es analysirt.

Analysen:

I. 0,2330 Sbstz. bei 60° getr. gab 0,4488 CO_2 0,1250 H_2O
II. 0,2222 „ „ 60° „ „ 0,4321 „ 0,1162 „
III. 0,2705 „ „ 60° „ 13,5 cc N Temp. 16,5 b 741

Berechnet für $C_{23} H_{27} NO_8 HNO_3 + H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C = 52,47	52,53	52,92	
H = 5,7	5,98	5,8	
N = 5,34			5,1.

IV. Abschnitt.

Ester des Narceïns und ihre Salze.

Das Narceïn enthält nach der in der Einleitung entwickelten Constitutionsformel eine Carboxylgruppe. Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein derselben liefert die Bildung von Estern bei der Behandlung mit Alkoholen und Salzsäure.

1) Narceïnmethylester.

Chlorhydrat.

Dasselbe kann sowohl aus dem Natriumsalz wie auch aus dem freien Narceïn erhalten werden. Beide Substanzen liefern, wenn man sie mit methylalkoholischer Salzsäure übergiesst, zuerst das vorher beschriebene Chlorhydrat

$$C_{23} H_{27} NO_8 . HCl + CH_4 O$$

vom Schmelzpunkt 190—192°. Wird dieses Salz, welches in Methylalkohol schwer löslich, mit diesem unter Zusatz

von methylalkoholischer Salzsäure einige Stunden digerirt, so geht es vollständig in Lösung und nach starker Concentration scheiden sich schöne Krystallnadeln aus. Dieselben lassen sich auch gewinnen, wenn man Narceïn in Methylalkohol suspendirt, Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet und die Lösung verdunstet. Dieselben sind im Wasser etwas schwer löslich und krystallisiren daraus in rechtwinkligen Krystalltafeln, die bei 146 – 147° erweichen, bei 149° schmelzen. — Sie sind krystallwasserfrei und besitzen die Zusammensetzung

$$C_{23}\,H_{26}\,(CH_3)\,NO_8\,HCl.$$

Analysen:

I. 0,2140 Sbstz bei 110° getr. gab 0,4538 CO_2 0,1223 H_2O
II. 0,1347 „ „ 110° „ „ 0,2884 „ 0,0773 „
III. 0,1470 „ „ 110° „ „ 0,0438 Ag Cl

Berechnet für $C_{23}\,H_{26}\,(CH_3)\,NO_8\,H\,Cl$	Gefunden I.	II.	III.
C = 58,12	57,83	58,35	
H = 6,05	6,35	6,38	
Cl = 7,14			7,41.

Die wässerige Lösung liefert auf Zusatz von Ammoniak, Soda oder Alkalien eine halbfeste, wachsartige Base, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Erhitzt man dieselbe mit Kalilauge, so wird sie zunächst dünnflüssig, bei einigem Kochen tritt jedoch Lösung ein und beim weiteren Eindampfen scheidet sich eine gelbe, ölige Masse aus, die nichts anderes wie das Kaliumsalz des Narceïns vorstellt. Löst man nämlich jenes Oel in wenig Wasser, so krystallisirt auf Zusatz von Salmiak sofort das Narceïn aus. Der Methylester wird also durch Kochen mit Alkalien verseift.

Platindoppelsalz.

Die warme wässrige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid kurze derbe Krystallsäuren vom Schmelzpunkt 205/206°. Dieselben enthalten kein Krystallwasser.

Analysen:

I. 0,2134 Sbstz. bei 110° getr. gab 0,3403 CO_2 0,0954 H_2O
II. 0,1584 „ „ 110° „ „ 0,0234 Pt

Berechnet für $(C_{23}H_{26}(CH_3)NO_3HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.
C = 43,34	43,47	
H = 4,51	4,95	
Pt = 14,74		14,76.

Bromhydrat.

Bei der Digestion des Narceïns mit methylalkoholischer Bromwasserstoffsäure wurden keine befriedigende Resultate erhalten. Dagegen gelangt man mit Leichtigkeit zu dem Salz, indem man Bromkaliumlösung zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrats hinzufügt. Aus Wasser krystallisirt es in Prismen vom Schmelzpunkt 148°; es enthält kein Krystallwasser.

Analysen:

I. 0,2634 Sbstz. bei 100° getr. gab 0,5101 CO_2 0,1344 H_2O
II. 0,3146 „ „ 100° „ „ 0,1085 Ag Br.

Berechnet für $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_3HBr$	Gefunden I.	II.
C = 53,23	52,83	
H = 5,55	5,67	
Br = 14,81		14,67.

Jodhydrat.

Dasselbe wurde in gleicher Weise gewonnen. Es krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 139°. Es ist wasserfrei.

Analysen:

I. 0,2132 Sbstz. bei 100° getr. gab 0,3808 CO_2 0,1053 H_2O
II. 0,2273 „ „ 100° „ „ 0,0894 Ag J

Berechnet für $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_8HJ$	Gefunden I.	II.
C = 49,03	48,70	
H = 5,10	5,48	
J = 21,63		21,2.

2) Narceïnaethylester.

Chlorhydrat.

Wird Narceïn in Aethylalkohol suspendirt und Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, so hinterbleibt beim Verdunsten eine braune syrupähnliche Masse, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dieselbe liefert jedoch ein krystallisirtes Platinsalz vom Schmelzpunkt 194/195°, welches weiter unten beschrieben werden wird. In schönen Krystallen lässt sich aber das Chlorhydrat des Aethylester gewinnen, wenn man Narceïn in Alkohol suspendirt und etwas alkoholische Salzsäure zugiebt. Aus der klaren Lösung scheidet sich bald das Salz

$$C_{23}H_{27}NO_8 . HCl + C_2H_6O$$

vom Schmelzpunkt 159–160° ab, welches beim Digeriren auf dem Wasserbade nach einigen Stunden verschwunden ist. Aus der eingedampften Lösung schieden sich schöne, weisse Krystallnadeln aus, die zwischen 200—205°

schmolzen. Zur Trennung von etwa noch vorhandenem Narceïnsalz wurde die wässrige Lösung mit Natronlauge — worin Narceïn leicht löslich ist — gefällt. Die abgeschiedene ölige Masse wurde gewaschen und in Salzsäure gelöst. — Man erhielt so Krystalle, welche glatt bei 206—207° schmolzen. Dieselben sind krystallwasserfrei.

Analysen:

I. 0,2288 Sbstz. bei 110° getr. gab 0,4954 CO_2 0,1355 H_2O
II. 0,3355 „ „ 110° „ „ 0,0930 Ag Cl

Berechnet für	Gefunden	
$C_{23} H_{26} (C_2 H_5) NO_8 H Cl$	I.	II.
C = 58,88	58,99	
H = 6,28	6,55	
Cl = 6,96		6,76.

Platinsalz.

Das Platinsalz, welches wie oben beschrieben, erhalten wurde, ist ein krystallisirtes Pulver vom Schmelzpunkt 194/195°.

Analysen:

I. 0,2517 Sbstz. bei 110° getr. gab 0,4095 CO_2 0,1145 H_3O
II. 0,1902 „ „ 110° „ „ 0,0274 Pt

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{23} H_{26} (C_2 H_5) NO_8 HCl)_2 PtCl_4$	I.	II.
C = 44,21	44,36	
H = 4,71	5,04	
Pt = 14,44		14,40.

Es ist identisch mit dem aus reinstem Chlorhydrat bereiteten Doppelsalz, welches bei 195/196° schmolz.

Bromhydrat.

Dasselbe krystallisirt aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrat nach Zusatz von Bromkalium in irregulären Prismen. Schmelzpunkt 215 216°; es ist wasserfrei.

Analyse:

I. 0,2200 Sbstz. bei 120° getr. gab 0,0774 Ag Br

Berechnet für	Gefunden
$C_{23} H_{26} (C_2 H_5) NO_8 HBr$	I.
Br = 14,44	14,9.

Jodhydrat.

Dasselbe wurde in analoger Weise hergestellt. Schöne Prismen vom Schmelzpunkt 202°. Es ist wasserfrei.

Analyse:

I. 0,2642 Sbstz. bei 120° getr. gab 0,1050 Ag J

Berechnet für	Gefunden
$C_{23} H_{26} (C_2 H_5) NO_8 HJ$	I.
J = 21,12	21,48.

V. Abschnitt.

Weitere Versuche mit Narceïn.

Bestimmung der Methoxylgruppen.

Dieselbe erfolgte nach der Methode von Zeisel unter Anwendung von lufttrockenem Narceïn.

Analysen:

I. 0,3024 Sbstz. lufttrocken gab 0,4779 Ag J
II. 0,2498 „ „ „ 0,3924 „

Berechnet für	Gefunden	
$C_{20} H_{18} NO_5 (OCH_3)_3 + 3H_2 O$	I.	II.
$3OCH_3$ = 20,10	20,88	20,76.

Oxydation des Narceïns mit **Permanganat.**

Wenngleich bei diesem Versuch keine bemerkenswerten neuen Thatsachen beobachtet wurden, möchte ich es doch nicht unterlassen, denselben zu erwähnen. 5 g Narceïn wurden in das Kaliumsalz verwandelt, letzteres in 150 cc Wasser aufgelöst und mit einer dreiprocentigen Lösung von Permanganat bei Zimmertemperatur versetzt. Es wurden mehr wie 10 Mol. Permanganat auf ein Mol. Narceïn gebraucht, ehe keine Entfärbung mehr eintrat. Das mit Schwefelsäure neutralisirte Filtrat wurde zum Trocknen gebracht und mit absolutem Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten hinterblieb eine braune Masse, aus der mit Hilfe des Bariumsalzes Schmp. 184° etwas unreine Hemipinsäure isolirt werden konnte. Den Schmp. derselben fand ich bei 176/177°.

Analysen:

I. 0,1023 Sbstz. bei 100° getr. gab 0,2025 CO_2 0,0484 H_2O

Berechnet für	Gefunden
$C_{10} H_{10} O_6$	
C = 53,08	54,00
H = 4,42	5,23.

Oxydation des Narceïns mit **Salpetersäure.**

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Narceïn wurde in verschiedener Weise ausgeführt, ohne dass es gelungen wäre, eines neuen Oxydationsproductes in grösserer Menge habhaft zu werden. Es wurde lediglich Oxalsäure, etwas Hemipinsäure und eine Säure vom Schmelzpunkt 157° gewonnen; letztere jedoch in so kleiner Quantität, dass eine nähere Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. —

Das Auftreten von Oxalsäure wurde durch die Analyse erwiesen, während die Hemipinsäure nur durch ihren Schmelzpunkt identificirt wurde.

VI. Abschnitt.

Vergleich des Narceïns und Pseudonarceïns, sowie ihrer Derivate.

Schon Roser[1]) hat in der Abhandlung, in welcher er das l' Narceïn beschreibt, letzteres mit dem Narceïn verglichen; doch erstreckten sich seine Versuche nur auf die freien Basen und wenige ihrer Salze. Ich habe, um die Identität beider Verbindungen darzutun, einen grossen Teil der von mir aus dem Narceïn gewonnenen Derivate auch vom l' Narceïn ausgehend hergestellt und gebe in Folgendem eine Zusammenstellung meiner Beobachtungen

Narceïn		Pseudonarceïn
$C_{23}H_{27}NO_8.3H_2O$	≡ Formel ≡	$C_{23}H_{27}NO_8.3H_2O$
170/171°	≡ Schmp. der lufttr. Sbstz. ≡	> 175°
140/145°	≡ Schmp. d. völl. getr. Sbstz. ≡	>

Die Krystallform, Löslichkeit und Farbreactionen beider Präparate sind dieselben; ebenso sind sie optisch inactiv und physiologisch unwirksam.

Narceïn		Pseudonarceïn
	Natriumsalz	
161/162°	≡ Schmelzpunkt ≡	> 162/163°.

Irreguläre Prismen, löslich in Wasser, löslich in Alkohol und auf Zusatz von Aether auskrystallisirend.

Chlorhydrat mittelst wässriger Salzsäure.

Roser hat für das aus l' Narceïn bereitete Salz die

[1]) Ann. 247, 169.

Formel $C_{23}H_{27}NO_8 HCl + 3H_2O$ aufgestellt. Dieselbe Zusammensetzung hat die aus Narceïn bereitete Verbindung. Ebenso besitzen beide Präparate dieselbe Krystallform und gleiche Löslichkeitsverhältnisse.

Platindoppelsalz.

Roser stellt für sein Platinsalz die Formel

$(C_{23}H_{27}NO_8 HCl_2) PtCl_4$

auf; doch stimmt seine Analyse viel besser auf eine um 2 Mol. Wasser reichere Formel und dasselbe Resultat erhielt ich mit einem aus Narceïn bereiteten Präparat.

Gefunden		Berechnet für	Gefunden
Frankforter	Claus&Meixner	$(C_{23}H_{27}NO_8 H Cl)_2 PtCl_4+2H_2O$	Roser
41,54	41,29	C = 41,26	41,57
4,86	4,64	H = 4,48	4,83
15,21	14,77	Pt = 14,65	14,66.

Beide Präparate krystallisiren in Nadeln, beide schmelzen nach meiner Beobachtung bei 190° zu einer braunen Masse, die sich bei 195/196° zersetzt. Roser fand für beide Präparate den Schmelzpunkt 195/196°.

Chlorhydrat mittelst aethylalkoholischer Salzsäure:

Langgestreckte Rhomboeder

190/191° Schmelzpunkt 190/191°.

Chlorhydrat mittelst aethylalkoholischer Salzsäure:

158/159° Schmelzpunkt 158/159°.

Rhombische Tafeln mit sehr stumpfem Winkel. Die Kanten an den spitzen Winkeln zuweilen abgestumpft; selten kreuzartig verwachsen.

Rhombische Tafeln mit sehr stumpfem Winkel, welcher oftmals abgerundet ist, sodass die Krystalle wie beiderseitig zugespitzte Keile erscheinen; oftmals kreuzartig verwachsen.

Chlorhydrat des Methylesters.

Rechtwinklige Krystalltafeln.

148/149° ⟵ Schmelzpunkt ⟶ 151/152°.

Platindoppelsalz des Methylesters.

205/206° ⟵ Schmelzpunkt ⟶ 203 204°

gelbe Pulver. gelbe Pulver.

Bromhydrat des Methylesters

148/149° ⟵ Schmelzpunkt ⟶ 152/153°

feine Nadeln. feine Nadeln.

Jodhydrat des Methylesters

138/139° ⟵ Schmelzpunkt ⟶ 141/143°

feine Nadeln. feine Nadeln.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die aus 1' Narceïn bereiteten Verbindungen zuweilen etwas höher schmelzen als die mittelst Narceïn purissimum Merck hergestellten. Doch ist dies kein Grund, die beiden Substanzen verschieden zu betrachten, man wird vielmehr annehmen müssen, dass das auf dem directen Wege aus dem Opium gewonnene Narceïn noch geringe Verunreinigungen enthält, welche bei dem synthetischen aus dem chemisch reinen Narcotin hergestellten Präparat nicht vorhanden sind. —

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von Anfang des Wintersemesters 1891 bis zum Schluss des Wintersemesters 1892/93 in der chemischen Abteilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin ausgeführt.

Zum Schlusse möchte ich hier meinem hochverehrten Lehrer Herrn Privat-Dozenten Dr. M. Freund für seine mir jederzeit bereitwilligst erwiesene Unterstützung meinen innigsten Dank aussprechen. Auch ergreife ich gern die Gelegenheit, Herrn Geheimrat Dr. Liebreich, Herrn Geheimrat Dr. Kerl und Herrn Prof. Kundt für das mir von Ihnen entgegengebrachte Interesse herzlich zu danken.

Abkürzungen:

Ann.:	= Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ber.:	= Berichte der deutschen chem. Gesellschaft.
Soc.:	= Journal of the Chemical Society of London.
J. pr. Ch.	= Journal für praktische Chemie.
M.:	= Monatshefte für Chemie.
Fr.:	= Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie.
Rep. Pharm.:	= Repetitorium der Pharmacie.

Thesen.

I.

Die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms erklärt vollständig die optische Activität eines organischen Salzes.

II.

Die Theorie der Dissociation in verdünnter Lösung, die als Erklärung der electrolytischen Erscheinungen sich vorstellt, steht im Widerspruch mit aller chemischen Erfahrung der Jetztzeit.

III.

Die physiologischen sowie die giftigen Eigenschaften der Alkaloiden hängen von dem Stickstoffatom ab.

VITA.

Natus sum Georgius Bell Frankforter Frankforti Ohioensium die XXII. mense Aprili MDCCCLX patre Andrio quem morte mihi ereptum valde lugeo, matre Elisabetha e gente Clunc. Fidei addictus sum evangelicae. Litterarum elementis imbutus anno LXXXVIII universitatem Nebrascensem adii, ubi postquam per octo annos studiis chemicis et physicis incubui magister artium factus sum.

Adiutor fui in laboratoriis chemicis per annos quinque universitatis Nebrascensis, praeceptor in eadem universitate per annos duos.

Anno MDCCCXC Berolinum veni, ubi me viri doctissimi Freund, Gabriel, Hofmann (†), Kundt, Liebreich, Tiemann, Wichelhaus instituerunt, quibus viris omnibus gratias ago quam maximas.